

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Nabati

Minyak nabati merupakan minyak yang diperoleh dari tumbuh-tumbuhan. Nama ilmiah yang paling umum ialah “Biodiesel” yang mencakup semua bahan bakar mesin diesel yang terbuat dari sumber daya hayati atau biomassa. Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati maupun lemak hewan, namun yang paling umum digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel adalah minyak nabati.

Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel. Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dan atau reaksi esterifikasi asam lemak bebas tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti methanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan metanol) menghasilkan metil ester asam lemak (*Fatty Acids Methyl Esters / FAME*) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa/alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH). Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah asam, biasanya asam sulfat (H_2SO_4) atau asam fosfat (H_3PO_4). Berdasarkan kandungan FFA dalam minyak nabati maka proses pembuatan biodiesel secara komersial dibedakan menjadi 2 yaitu :

- a. Transesterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan baku *refined oil* atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.
- b. Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk

minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa.

Proses pembuatan biodiesel dari minyak dengan kandungan FFA rendah secara keseluruhan terdiri dari reaksi transesterifikasi, pemisahan gliserol dari metil ester, pemurnian metil ester (netralisasi, pemisahan methanol, pencucian dan pengeringan/dehidrasi), pengambilan gliserol sebagai produk samping (asidulasi dan pemisahan metanol) dan pemurnian metanol tak bereaksi secara destilasi/rectification. Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak nabati mengandung FFA di atas 5%. Jika minyak berkadar FFA tinggi (>5%) langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

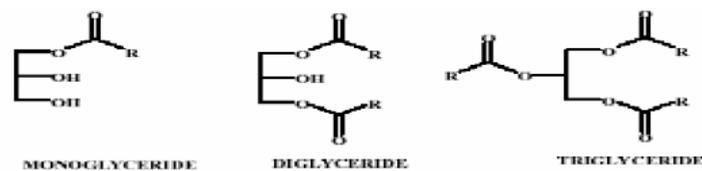
2.1.1 Komposisi minyak nabati

Komposisi yang terdapat dalam minyak nabati terdiri dari trigliserida-trigliserida asam lemak (mempunyai kandungan terbanyak dalam minyak nabati, mencapai sekitar 95%-b), asam lemak bebas (*Free Fatty Acid* atau biasa disingkat dengan FFA), mono- dan digliserida, serta beberapa komponen-komponen lain seperti *phosphoglycerides*, vitamin, mineral, atau sulfur. Bahan-bahan mentah pembuatan biodiesel adalah :

- a. Trigliserida-trigliserida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak-lemak, dan
- b. Asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (*refining*) lemak dan minyak-lemak.

2.1.1.1 Triglicerida

Triglicerida adalah triester dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam-asam karboksilat beratom karbon 6 s/d 30. Triglicerida banyak dikandung dalam minyak dan lemak, merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati. Selain triglicerida, terdapat juga monogliserida dan digliserida. Struktur molekul dari ketiga macam gliserida tersebut dapat dilihat pada gambar 1



Gambar 1. Struktur molekul monogliserida, digliserida, dan trigliserida

(sumber : Destiana, M, ITB 2007)

2.1.1.2 Asam Lemak Bebas



Gambar 2. Struktur molekul asam lemak bebas

(Sumber : Destiana, M, ITB 2007)

Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Hal ini dapat disebabkan oleh pemanasan dan terdapatnya air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas dalam minyak nabati.

Dalam proses konversi trigliserida menjadi alkil esternya melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, asam lemak bebas harus dipisahkan atau

dikonversi menjadi alkil ester terlebih dahulu karena asam lemak akan mengkonsumsi katalis. Kandungan asam lemak bebas dalam biodiesel akan mengakibatkan terbentuknya suasana asam yang dapat mengakibatkan korosi pada peralatan injeksi bahan bakar, membuat filter tersumbat dan terjadi sedimentasi pada injektor. Pemisahan atau konversi asam lemak bebas ini dinamakan tahap preesterifikasi.

2.2 Minyak Nabati dari Kelapa Sawit

Potensi kelapa sawit di dunia sangat besar, hal ini ditandai dengan perolehan kelapa sawit yang mencapai 5000 kg per hektar per tahunnya. Dari kelapa sawit dapat dihasilkan minyak kelapa sawit (biasa disebut dengan palm oil) yang sangat potensial. Untuk digunakan sebagai pengganti bahan bakar diesel. Keunggulan palm oil sebagai bahan baku biodiesel adalah kandungan asam lemak jenuh yang tinggi sehingga akan menghasilkan angka setana yang tinggi.

Terdapat dua jenis minyak sawit yang dapat dibuat dari kelapa sawit, misalnya Crude Palm Oil (CPO) yang didapat dari daging buah kelapa sawit atau Crude palm Kernel Oil yang didapat dari inti biji kelapa sawit. Namun CPO mempunyai komposisi asam lemak bebas yang cukup tinggi sehingga apabila digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, sebelum tahap transesterifikasi perlu dilakukan tahap konversi FFA terlebih dahulu yang dinamakan dengan tahap esterifikasi. Selain dari dua jenis minyak sawit yang telah disebutkan diatas, terdapat juga fraksi minyak sawit turunan CPO yang sudah dimurnikan yaitu *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). Perbedaanya adalah pada kandungan asam lemak bebas sudah sangat kecil sehingga tidak diperlukan lagi tahap pre-esterifikasi. Komposisi asam lemak bebas dari berbagai minyak yang dapat dihasilkan dari kelapa sawit dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Kandungan Asam Lemak Bebas dari Berbagai Minyak Kelapa Sawit

Minyak	FFA (Free Fatty Acid)
RBD Palm Oil	< 0,1 %
Crude Palm Oil	1 – 10 %
Palm Fatty acid Distillate	70 – 90 %
Crude Palm Kernel Oil	1 – 10 %
Crude Palm Stearin	1 – 10 %
Palm Sludge Oil	10 – 80 %

Sumber : Biodiesel sebagai energi alternatif masa depan, UGM Yogyakarta, 2006

Selain menghasilkan CPO pada buah sawit, terdapat juga minyak sisa hasil pengepresan buah sawit tersebut. Brondolan kelapa sawit yang telah mengalami proses pencacahan sebelumnya akan masuk ke alat proses pengepresan. Pada proses pengepresan ini bertujuan untuk memisahkan minyak dari daging buah. Selama proses pengepresan berlangsung akan ditambahkan air panas kedalam alat pengepresan (*screw press*). Hal ini bertujuan untuk pengenceran sehingga buah yang di press tidak terlalu rapat. *Screw press* yang digunakan mempunyai kapasitas yang dapat diatur dengan penyesuaian putaran ulirnya. Makin tinggi tekanan main rendah kadar minyak dalam ampas. Kandungan minyak dalam ampas sawit yaitu 7%, untuk buah tipe dura (Cangkang sangat tebal, kandungan minyak dalam buah rendah), kehilangan akan lebih tinggi lagi karena angka perbandingan biji dengan bagian serabut jauh lebih tinggi, sehingga kemungkinan biji bersinggungan satu sama lain menjadi lebih besar. dengan demikian minyak yang terperangkap diantara celah biji-biji tidak terperas keluar akan lebih banyak. Selain itu juga gaya tekanan yang diberikan hanya akan diserap oleh biji-biji saja. Serabut hampir tidak menerima gaya tekanan, sehingga minyak yang tersisa dalam serabut karena tidak terperas habis akan lebih banyak pula. Gaya tekanan ulir cocok untuk tandan buah segar (TBS) yang mempunyai perbandingan biji dengan buah segar 25:75 atau lebih (Mangoensoekarjo, 2003).

2.3 Minyak Jelantah

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) adalah minyak limbah yang bisa berasal dari jenis-jenis minyak goreng seperti halnya minyak jagung, minyak sayur, minyak samin dan sebagainya, dan minyak ini merupakan minyak bekas

pemakaian kebutuhan rumah tangga umumnya, dapat digunakan kembali untuk keperluan kuliner. Tapi bila ditinjau dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan. Jadi jelas bahwa pemakaian minyak jelantah yang berkelanjutan dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Untuk itu perlu penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan. Seperti yang terlihat pada gambar berikut :



Gambar 3. Minyak jelantah
(sumber : wikipedia.co.id)

Minyak bekas penggorengan bisa diolah kembali menjadi energi baru lagi sebagai energi biodiesel dengan melalui tahapan proses kimiawi dan pemanasan. Bila kita mengetahui beberapa keuntungan yang akan didapat dari pemakaian energi biodiesel berasal dari minyak jelantah tentunya ini akan berdampak positif kepada usaha pelestarian lingkungan dan peningkatan kesehatan masyarakat. Keuntungan memakai energi biodiesel yang berasal dari minyak jelantah sebagai berikut :

1. Bisa disimpan dan ditangani persis seperti solar biasa
2. Memiliki titik nyala lebih tinggi (minimal 130°C) dan karena itu lebih aman dibandingkan solar biasa (minimal 52°C)
3. Ini adalah biodegradable (tidak mencemari lingkungan dan aman)
4. Menjaga sistem bahan bakar bersih bagi mesin yang memakai.
5. Peningkatan pelumasan mesin
6. Bagi emisi Mesin :
 - Karbon monoksida lebih rendah (CO).

- Partikulat yang lebih rendah (PM).
- Rendah hidrokarbon dan tidak terbakar (HC).
- Menambah atau mengurangi emisi polutan.

2.4 Bahan Bakar Minyak

Bahan bakar minyak adalah suatu senyawa organik yang dibutuhkan dalam suatu pembakaran dengan tujuan untuk mendapatkan energi (tenaga). Bahan bakar minyak merupakan hasil dari proses distilasi minyak bumi (*crude oil*) dari hasil penambangan menjadi fraksi-fraksi yang diinginkan. Adapun jenis bahan bakar minyak antara lain :

a. Premix

Premix adalah jenis motor *gasoline* dengan kandungan tambahan MTBE (*Metil Tertiary Butyl Eter*) sebagai oktan booster maksimum 15 % vol. MTBE adalah satu peningkat angka oktan.

b. Premium

Premium adalah bahan bakar minyak jenis distilat berwarna kekuningan yang jernih, karena zat tambahan berwarna (*dye*). Penggunaan premium umumnya untuk bahan bakar kendaraan bermotor bermesin bensin seperti mobil, sepeda motor dan lain-lain.

c. Kerosin

Kerosin adalah bahan bakar minyak jenis distilat tidak berwarna jernih. Penggunaan minyak tanah untuk keperluan bahan bakar di rumah tangga, tetapi pada beberapa industri memerlukan minyak tanah untuk beberapa peralatan.

d. Solar (*Gas Oil Automotive Diesel Oil atau Highspeed diesel*)

Solar adalah bahan bakar jenis distilat yang digunakan mesin diesel yang dikompresi menimbulkan tekanan dan panas yang tinggi sehingga dapat membakar solar yang disemprotkan oleh injektor. Kualitas bakarnya ditunjukkan oleh angka oktan, makin tinggi angka oktan menunjukkan minyak solar tersebut makin mudah terbakar. Umumnya untuk bahan bakar pada semua jenis mesin diesel dengan putaran tinggi diatas 100 rpm yang dapat

digunakan sebagai bahan bakar langsung dalam dapur-dapur kecil terutama jika diinginkan pembakaran bersih.

e. Diesel (*Industrial Diesel Oil* atau *Marine Diesel Oil*)

Diesel adalah bahan bakar jenis distilat yang mengandung fraksi-fraksi berat atau merupakan campuran dari distilat fraksi ringan dan fraksi berat (*residu fuel oil*), berwarna hitam gelap, tetapi tetap cair pada suhu rendah. Umumnya untuk bahan bakar mesin diesel dengan putaran sedang atau lambat (300-1000 rpm) atau dapat juga digunakan sebagai bahan bakar untuk pembakaran langsung dalam dapur-dapur industri.

f. *Fuel Oil*

Fuel Oil yang bukan dari jenis distilat tetapi dari jenis residu yang berwarna hitam gelap. *Fuel oil* lebih kental dari diesel dan mempunyai titik tuang (*pour point*) yang lebih tinggi dari diesel. Penggunaan *fuel oil* untuk bahan bakar pada pembakaran langsung dalam dapur-dapur industri besar, seperti pembangkit listrik tenaga uap. (Paradila. Y. UNSRI 2005)

2.5 Biodiesel

2.5.1 Pengertian Biodiesel

Biodiesel merupakan suatu nama dari *Alkil Ester* atau rantai panjang asam lemak yang berasal dari minyak nabati maupun lemak hewan. Biodiesel dapat digunakan sebagai bahan bakar pada mesin yang menggunakan diesel sebagai bahan bakarnya tanpa memerlukan modifikasi mesin.

Biodiesel adalah senyawa *mono alkil ester* yang diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida (minyak nabati, seperti minyak sawit, minyak jarak dan lain-lain) dengan metanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Biodiesel mempunyai rantai karbon antara 12 sampai 20 mengandung oksigen. Adanya oksigen pada biodiesel membedakannya dengan petroleum diesel (solar) yang komponen utamanya hanya terdiri dari hidrokarbon. Jadi komposisi biodiesel dan petroleum diesel sangat berbeda. Berikut dapat dilihat pada tabel 2 dibawah ini persyaratan biodiesel menurut SNI-04-7182-2006.

Tabel 2. Persyaratan Kualitas Biodiesel Menurut SNI-04-7182-2006

Parameter dan Satuannya	Batas nilai	Metode Uji	Metode setara
Massa jenis pada 40°C,	850-890	ASTM D 1298	ISO 3675
Viskositas kinematik (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445	ISO 3104
Angka setana	Min 51	ASTM D 613	ISO 5165
Titik nyala °C	Min 100	ASTM D 93	ISO 2710
Titik kabut, °C	Max 18	ASTM D 2500	-
Korosi bilah tembaga	Max no.3	ASTM D 130	ISO 2160
Residu karbon, %w			
-dalam contoh asli	Max 0,05	ASTM D 4530	ISO 10370
-dalam 10% ampas distilasi	Max 0,03		
Air dan sedimen, %-vol	Max 0,05	ASTM D 2709	-
Temperatur distilasi °C	Max 360	ASTM D 1160	-
Abu tersulfatkan, %-berat	Max 0,02	ASTM D 874	ISO 3987
Belerang, ppm-b (mg/kg)	Max 100	ASTM D 5453	prEN ISO 20884
Fosfor, ppm-b (mg/kg)	Max 10	AOCS Ca 12-55	FBI-A05-03
Angka asam, mg-KOH/g	Max 0,8	AOCS Cd 3-63	FBI-A01-03
Gliserol bebas, %-berat	Max 0,02	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Gliserol total, %-berat	Max 0,24	AOCS Ca 14-56	FBI-A02-03
Kadar ester alkil, %-berat	Min 96,5	dihitung	FBI-A03-03
Angka iodium, g ⁻¹ 2 ^(100 g)	Max 115	AOCS Cd 1-25	FBI-A04-03
Uji Halphen	negatif	AOCS Cb 1-25	FBI-A06-03

Sumber : Persyaratan kualitas biodiesel, Soeriwidjaja, 2006

Tabel diatas menyajikan persyaratan mutu biodiesel di Indonesia yang dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soeriwidjaja, UGM 2006).

Parameter yang menunjukkan keberhasilan pembuatan biodiesel dapat dilihat dari kandungan gliserol total dan gliserol bebas (maksimal 0,24%-b dan 0,02%-b) serta angka asam (maksimal 0,8) dari biodiesel hasil produksi. Terpenuhinya semua persyaratan SNI-04-7182-2006 oleh suatu biodiesel menunjukkan bahwa biodiesel tersebut tidak hanya telah dibuat dari bahan mentah yang baik, melainkan juga dengan tata cara pemrosesan serta pengolahan yang baik pula.

2.5.2 Karakteristik Biodiesel

Bilangan setana yang baik dari diesel lebih besar dari 30 dengan volatilitas tidak terlalu tinggi supaya pembakaran yang terjadi didalamnya lebih

sempurna. Diesel dikehendaki memiliki kekentalan yang relatif rendah agar mudah mengalir melalui pompa injeksi.

Untuk keselamatan selama penanganan dan penyimpanan, titik nyala harus cukup tinggi agar terhindar dari bahaya kebakaran pada suhu kamar. Kadar belerang dapat menyebabkan terjadinya keausan pada dinding silinder. Karakteristik dari Biodiesel (B-100) adalah sebagai berikut :

1. Kandungan sulfur kurang dari 15 ppm
2. Bebas *automatic*
3. Angka cetana yang tinggi (lebih dari 50)
4. Bisa terdegradasi secara alami
5. Tidak bersifat karsinogen
6. *Flash point* yang tinggi (lebih dari 127 °C)
7. Nilai kalor max 8% lebih rendah dari solar (*Calorific value solar* : 10803 cal/gr)
8. Diperlukan pemanasan pada tangki penyimpanan biodiesel pada musim dingin. (Departemen Teknologi Pertanian, USU 2005)

Teknologi biodiesel memiliki beberapa kelebihan sebagai berikut :

1. Memperkuat *security of supply* BBD independent dalam negeri
2. Kemungkinan yang tinggi dapat diekspor
3. Meningkatkan kesempatan kerja orang indonesia di dalam negeri
4. Mengurangi ketimpangan pendapatan antar individu – antar daerah
5. Meningkatkan kemampuan teknologi pertanian dan industri proses di dalam negeri
6. Mengurangi pemanasan global dan pencemaran udara dengan bahan bakar ramah lingkungan
7. Meningkatkan produksi barang modal
8. Memperbesar basis sumber daya bahan bakar cair

2.5.3 Manfaat Biodiesel

Beberapa manfaat biodiesel diantaranya adalah :

1. Mengurangi emisi dari mesin

2. Mempunyai rasio keseimbangan energi yang baik (minimum 1-2,5)
3. Energi lebih rendah 10-12% dari bahan bakar diesel minyak bumi 37-38 Mj/Kg. (menimbulkan peningkatan efisiensi pembakaran biodiesel sebesar 5-7%. Juga menghasilkan penurunan torsi 5% dan efisiensi bahan bakar).
4. Bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi
5. Produk yang dihasilkan tidak mencemari lingkungan
6. Jika 0,4 – 5 % dicampur dengan bahan bakar diesel minyak bumi otomatis akan meningkatkan daya lumas bahan bakar.
7. Titik nyala tinggi 100 – 150°C (meletup tidak spontan atau menyala dalam keadaan normal). (Departemen Teknologi Pertanian, USU 2005)

2.6 Proses Pembuatan Biodiesel

2.6.1 Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan karena ini asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial. Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperature rendah (misalnya paling tinggi 120°C), reaktan methanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikhiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam 1 sampai beberapa jam. (Destiana, M. ITB 2007). Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada gambar 4.



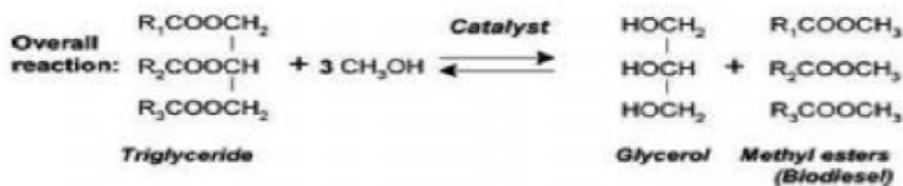
Gambar 4. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester

(Sumber : Destiana, M, ITB 2007)

Esterifikasi basa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi ($\%Free\ Fatty\ Acid \geq 5\%$). Pada tahap ini asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi bisa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

2.6.2 Transesterifikasi

Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber / pemasok gugus alkil, methanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, di sebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam-asam lemak (*Fatty Acids Metil Ester, FAME*). Reaksi transesterifikasi dari trigliserida menjadi ester metil asam-asam lemak :



Transesterifikasi juga menggunakan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum namun reaksi berjalan dengan lambat. Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa karena katalis ini dapat mempercepat reaksi.

2.6.3 Transesterifikasi *In Situ*

Proses transesterifikasi yang selama ini dilakukan di industri-industri besar adalah transesterifikasi konvensional. Pada pembuatan biodiesel secara konvensional, transesterifikasi dilakukan setelah proses ekstraksi dan pemurnian minyak. Transesterifikasi konvensional memerlukan waktu yang

lama dan proses yang panjang. Transesterifikasi *in situ* merupakan langkah sederhana dalam menghasilkan biodiesel yaitu dengan cara mengeliminasi proses ekstraksi dan pemurnian minyak sehingga dapat menghemat biaya produksi (Haas *et al.*, 2004). Trigliserida yang digunakan dalam proses transesterifikasi *in situ* adalah trigliserida yang berasal dari sumber bahan baku dan bukan dari minyak hasil ekstraksi dan pemurnian. Mekanisme proses transesterifikasi *in situ* adalah kontak langsung antara bahan baku sumber minyak dengan larutan alkohol dan katalis asam atau basa. Fungsi dari alkohol adalah untuk menghancurkan sel-sel yang mengandung minyak dan melarutkan minyak tersebut. Selain itu transesterifikasi *in situ* menggunakan alkohol yang dapat berperan ganda yaitu sebagai pelarut pada proses ekstraksi minyak dan sebagai reaktan pada proses transesterifikasi. (Georgogianni *et al.*, 2008)

2.7 Katalis

Katalis memegang peranan yang sangat penting pada perkembangan industri kimia. Dewasa ini hampir setiap produk industri kimia dihasilkan melalui proses yang memanfaatkan jasa katalis. (Biodiesel, html)

Katalis dapat didefinisikan sebagai zat yang dapat mempercepat dan mengendalikan reaksi. Dengan katalis, reaksi dapat berjalan pada kondisi yang lebih lunak (temperature dan tekanan rendah) dengan laju dan aktivitas yang tinggi. Kemampuan inilah yang kini menjadi tumpuan harapan manusia untuk memenuhi tuntutan efisiensi waktu, bahan baku, energi dan upaya pelestarian lingkungan. Berdasarkan fase katalis, reaktan dan produk reaksinya, katalis dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu sebagai berikut :

1. Katalis homogen adalah katalis yang berfasa sama dengan fasa campuran reaksinya. Katalis ini pada umumnya memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis heterogen karena setiap molekul katalis aktif sebagai katalis. Kelemahan dari katalis ini adalah bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, dan mencemari lingkungan. Sedangkan keuntungannya adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan tinggi dalam reaksi.

2. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fasa reaktan dan produk reaksinya. Katalis heterogen yang biasanya berbentuk padatan memiliki pusat aktif yang tidak seragam. Tidak semua bagian permukaan padatan dapat berfungsi sebagai pusat aktif dan tidak semua pusat aktif memiliki keaktifan yang sama. Bahkan pada keadaan terburuk, bagian permukaan yang satu dapat meracuni bagian yang lainnya. Heterogenitas permukaan ini menyebabkan katalis heterogen menjadi kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen. Walaupun demikian, katalis heterogen tetap digunakan dalam industri karena mudah dipisahkan dari campuran reaksinya. Selain itu, katalis heterogen lebih stabil terhadap perlakuan panas sehingga reaksi dan regenerasi katalis dapat dilakukan pada temperature tinggi (Subagio, 1992).

Katalis yang digunakan pada reaksi pembentukan alkil ester adalah katalis asam dan katalis basa.

1. Katalis Asam

Berbagai asam kuat yang digunakan sebagai katalis dalam reaksi pembuatan biodiesel. Reaksi pembentukan ini biasanya yang berjenis esterifikasi. Beberapa contoh katalis asam adalah Asam Klorida (HCl) dan Asam Sulfat (H_2SO_4). Katalis asam ini dinetralkan setelah reaksi berjalan sempurna. Penetralkan dapat dilakukan dengan penambahan katalis basa sisa trigliserida.

2. Katalis Basa

Katalis yang paling umum digunakan dalam pembuatan biodiesel dari trigliserida adalah katalis basa. Jenis-jenis katalis basa yang dapat digunakan antara lain Sodium Hidroksida (NaOH), Potassium Hidroksida (KOH) dan Sodium Metoksida (CH_3ONa). Katalis basa ini digunakan untuk memproduksi biodiesel yang berbahan baku minyak nabati, terutama dengan nilai asam lemak bebas rendah. Katalis basa bersifat higroskopis atau mudah menyerap air. Katalis basa akan menyerap air ketika dilarutkan dalam alkohol maupun saat disimpan. Jika penyerapan air terlalu banyak mengakibatkan katalis tidak bekerja optimal.

Pada penelitian ini, katalis yang digunakan adalah Natrium Hidroksida (NaOH) juga dikenal sebagai soda kaustik. NaOH digunakan di berbagai industri, kebanyakan digunakan dalam proses produksi bubur kayu, kertas, tekstil, air minum, detergen dan sabun. NaOH murni berwarna putih dan tersedia dalam bentuk pellet, serpihan, butiran ataupun larutan. NaOH bersifat lembab dan secara spontan menyerap karbondioksida (CO_2) dari udara bebas. NaOH sangat larut dalam air dan alkohol (methanol dan ethanol). NaOH tidak larut dalam dietil eter dan pelarut non-polar lainnya. Karakteristik sodium Hidroksida dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik Sodium Hidroksida

Sifat	
Rumus molekul	NaOH
Massa molar	39,9971 g/mol
Penampilan	Zat padat putih
Densitas	2,1 g/cm ³ , padat
Titik lebur	318°C (519 K)
Titik didih	1390°C (1663 K)
Kelarutan dalam air	111 g/100 ml (20 °C)
Kebasaan (pKb)	-2,43

(Sumber : http://id.wikipedia.org/wiki/natrium_hidroksida)

2.8 Pelarut

Sebagian besar reaksi kimia secara luas dilakukan di dalam larutan. Larutan terdiri dari pelarut (*solvent*) dan zat terlarut (*solute*) pada umumnya adalah zat yang berada pada larutan dalam jumlah yang besar, sedangkan zat lainnya dianggap sebagaizat terlarut (*solute*). Pelarut memenuhi beberapa fungsi dalam reaksi kimia, dimana pelarut melarutkan reaktan dan reagen agar keduanya bercampur, sehingga hal ini akan memudahkan penggabungan antara reaktan dan reagen yang seharusnya terjadi agar dapat merubah menjadi produk. Pelarut juga bertindak sebagai pengendali suhu, salah satunya untuk meningkatkan energi dari tubrukan partikel sehingga partikel-partikel tersebut dapat beraksi lebih cepat, atau untuk menyerap panas yang dihasilkan selama reaksi eksoterm. Pada umumnya pelarut yang baik mempunyai kriteria sebagai berikut :

1. Pelarut harus dapat melarutkan reaktan dan reagen.
2. Pelarut harus mudah dihilangkan pada saat akhir dari reaksi.

2.8.1 Metanol

Metanol juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH₃OH. Metanol merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Pada “keadaan atmosfer” metanol berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, bahan bakar dan sebagai bahan aditif bagi etanol industri (Wikipedia, 2014).

Metanol diproduksi secara alami oleh metabolisme anaerobik oleh bakteri. Hasil proses tersebut adalah uap methanol (dalam jumlah kecil) di udara. Setelah beberapa hari, uap metanol tersebut akan teroksidasi oleh oksigen dengan bantuan sinar matahari menjadi karbon dioksida dan air. Reaksi kimia methanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut :



Metanol kadang juga disebut sebagai *wood alcohol* karena ia dahulu merupakan produk samping dari distilasi kayu. Saat ini metanol dihasilkan melalui proses multi tahap. Secara singkat, gas alam dan uap air dibakar dalam tungku untuk membentuk gas hidrogen dan karbon monoksida; kemudian, gas hidrogen dan karbon monoksida ini bereaksi dalam tekanan tinggi dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metanol. Tahap pembentukannya adalah endotermik dan tahap sintesisnya adalah eksotermik. Sifat-sifat fisika dan kimia metanol dapat dilihat pada tabel 4.

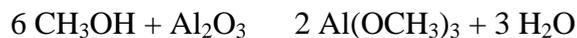
Tabel 4. Sifat – sifat Fisika dan Kimia Metanol

Massa molar	32,04 g/mol
Wujud cairan	Tidak berwarna
Specific gravity	0,7918
Titik leleh	-97°C, -142,9°F (176 K)
Titik didih	64,7°C, 148,4°F (337,8 k)
Kelarutan dalam air	Sangat larut
Keasaman	(pKa ~ 15,5)

(Sumber : Perry, 1984)

2.8.2 Kegunaan Metanol

Metanol digunakan secara terbatas dalam mesin pembakaran dalam, dikarenakan metanol tidak mudah terbakar dibandingkan dengan bensin. Metanol campuran merupakan bahan bakar dalam model radio kontrol. Salah satu kelemahan metanol sebagai bahan bakar adalah sifat korosi terhadap beberapa logam, termasuk aluminium. Metanol merupakan asam lemah menyerang lapisan oksida yang biasanya melindungi aluminium dari korosi:



Ketika diproduksi dari kayu atau bahan organik lainnya, metanol organik tersebut merupakan bahan bakar terbarukan yang dapat menggantikan hidrokarbon. Namun mobil modern pun masih tidak bisa menggunakan BA100 (100% bioalkohol) sebagai bahan bakar tanpa modifikasi. Metanol juga digunakan sebagai solven dan sebagai *antifreeze*, dan fluida pencuci kaca depan mobil.

Penggunaan metanol terbanyak adalah sebagai bahan pembuat bahan kimia lainnya. Sekitar 40% metanol diubah menjadi formaldehide dan dari sana menjadi berbagai macam produk seperti plastik, *plywood*, cat, peledak, dan tekstil. Dalam beberapa pabrik pengolahan air limbah, sejumlah kecil metanol digunakan ke air limbah sebagai bahan makanan karbon untuk denitrifikasi bakteri, yang mengubah nitrat menjadi nitrogen. Bahan bakar direct- methanol unik karena suhunya yang rendah dan beroperasi pada tekanan atmosfer, ditambah lagi dengan penyimpanan dan penanganan yang mudah dan aman membuat methanol dapat digunakan dalam perlengkapan elektronik.

2.9 Karakteristik Bahan Bakar Minyak Diesel

Karakteristik bahan bakar minyak yang akan dipakai pada suatu penggunaan tertentu untuk mesin atau peralatan lainnya perlu diketahui terlebih dahulu dengan maksud agar hasil pembakaran dapat tercapai secara optimal. Secara umum karakteristik bahan bakar minyak khususnya minyak solar yang perlu diketahui adalah sebagai berikut :

1. Berat Jenis (Density)

Berat jenis adalah suatu angka yang menyatakan perbandingan berat dari bahan bakar minyak terhadap pada temperature yang sama. Bahan bakar minyak pada umumnya mempunyai densitas antara 0,86 – 0,90 gr/ml dengan kata lain bahan bakar minyak lebih ringan dari pada air. Selain itu minyak juga tidak dapat larut dalam air pada semua perbandingan.

2. Kandungan air (Water Content)

Kandungan air adalah jumlah air yang terkandung dalam minyak dimana kandungan air ini berpengaruh terhadap nilai bakar. Terdapat 3 cara untuk menentukan kandungan (kadar) air dalam suatu sampel, yaitu cara hot plate, cara oven terbuka, dan cara oven hampa udara (Taufik, M., Jaksen M.Amin, 2011).

3. pH

Power of Hydrogen adalah konsentrasi ion – ion hidrogen bebas, pH menunjukkan kadar asam atau basa dalam suatu larutan melalui konsentrasi ion hidrogen H^+ . Air murni dipakai sebagai zat patokan bagi definisi nilai pH. Pengukuran yang teliti menunjukkan bahwa air murni memiliki pH 7 atau netral. Bila $pH < 7$ maka larutan bersifat asam dan pada $pH > 7$ maka larutan bersifat basa.

4. Bilangan Asam

Angka asam dinyatakan sebagai jumlah milligram basa yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak. Angka asam yang besar menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang besar pula. Asam lemak ini berasal dari hidrolisa minyak ataupun karena proses pengolahan yang kurang baik. Semakin tinggi angka asam, semakin rendah kualitas minyak atau lemak tersebut. Bilangan asam merupakan salah satu parameter untuk mengetahui kualitas minyak atau lemak, pengujian bilangan asam juga dapat dilakukan untuk minyak atau lemak yang berasal dari hasil ekstraksi produk makanan seperti mie instan. Lemak diartikan sebagai suatu bahan makanan yang pada suhu ruang terdapat dalam bentuk padat, sedangkan minyak adalah suatu bahan makanan yang dalam suhu ruang terdapat dalam bentuk cair (Winarno, 1992). Lemak dan minyak terdapat pada hampir semua

bahan pangan dengan kandungan yang berbeda-beda, tetapi lemak dan minyak tersebut sering kali ditambahkan dengan sengaja ke dalam bahan makanan dengan berbagai tujuan. Dalam pengolahan bahan pangan, minyak dan lemak berfungsi sebagai media penghantar panas, seperti minyak goreng (Winarno, 1992).

5. Nilai Kalori (*Calorific Value*)

Nilai kalori adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas atau kalori yang dihasilkan pada proses pembakaran sejumlah bahan bakar tertentu dengan udara/oksigen. Nilai kalori berbanding terbalik terhadap berat jenis. Pada volume yang sama, semakin besar berat jenis suatu minyak akan semakin rendah nilai kalori, demikian sebaliknya semakin rendah berat jenis suatu minyak akan semakin besar nilai kalornya. Sebagai contoh berat jenis solar lebih rendah daripada premium akan tetapi nilai kalor minyak solar lebih rendah daripada premium. Nilai kalor diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode.

6. Titik Nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak dimana akan timbul penyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak tersebut didekatkan pada nyala api. Titik nyala diperlukan sehubungan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran, titik nyala ini tidak mempunyai pengaruh besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap.

7. Angka Setana (*Cetane Number*)

Cetane number adalah ukuran dari kinerja pembakaran *fuel* dibandingkan dengan *reference fuel* yang telah diketahui *cetane number*-nya dengan mesin standar. Pemeriksaan *cetane number* ini juga bertujuan untuk menentukan kualitas penyalaan atau untuk mengetahui mudah tidaknya mesin di start pada suhu rendah, tekanan mesin yang rendah pada operasi mesin yang halus. Metode ini digunakan untuk menentukan nilai atau skala *cetane number* dari *diesel fuel*.